

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND  
MARKENAMT

# Offenlegungsschrift

⑩ DE 198 55 649 A 1

⑮ Int. Cl. 7:

A 61 K 7/40

C 07 C 255/37

C 09 K 15/04

⑯ Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Aktenzeichen: 198 55 649.7

⑯ Anmeldetag: 3. 12. 1998

⑯ Offenlegungstag: 8. 6. 2000

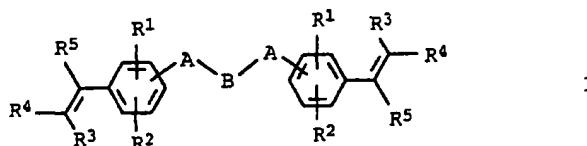
⑯ Erfinder:

Habeck, Thorsten, Dr., 67149 Meckenheim, DE;  
Prechtl, Frank, Dr., 60318 Frankfurt, DE; Wünsch,  
Thomas, Dr., 67346 Speyer, DE; Westenfelder,  
Horst, 67435 Neustadt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Dimere  $\alpha$ -Alkyl-Styrolderivate als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen

⑯ Verwendung von substituierten, dimeren  $\alpha$ -Alkyl-Styrolderivaten der Formel I,



in der die Substituenten die in der Beschreibung genannte Bedeutung haben, als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlichen Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

DE 198 55 649 A 1

BEST AVAILABLE COPY

DE 198 55 649 A 1

## Beschreibung

Die Erfundung betrifft die Verwendung von substituierten, dimeren  $\alpha$ -Alkyl-Styrolderivaten als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, speziell gegen UV-Strahlung im Bereich von 320 bis 400 nm.

5 Die in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzten Lichtschutzmittel haben die Aufgabe, schädigende Einflüsse des Sonnenlichts auf die menschliche Haut zu verhindern oder zumindest in ihren Auswirkungen zu reduzieren. Daneben dienen diese Lichtschutzmittel aber auch dem Schutz weiterer Inhaltsstoffe vor Zerstörung oder Abbau durch UV-Strahlung. In haarkosmetischen Formulierungen soll eine Schädigung der Keratinfaser durch UV-Strahlen verhindert werden.

10 Das an die Erdoberfläche gelangende Sonnenlicht hat einen Anteil an UV-B- (280 bis 320 nm) und an UV-A-Strahlung (> 320 nm), welche sich direkt an den Bereich des sichtbaren Lichtes anschließen. Der Einfluß auf die menschliche Haut macht sich besonders bei der UV-B-Strahlung durch Sonnenbrand bemerkbar. Dementsprechend bietet die Industrie eine größere Zahl von Substanzen an, welche die UV-B-Strahlung absorbieren und damit den Sonnenbrand verhindern.

15 15 Nun haben dermatologische Untersuchungen gezeigt, daß auch die UV-A-Strahlung durchaus Hautschädigungen und Allergien hervorrufen kann, indem beispielsweise das Keratin oder Elastin geschädigt wird. Hierdurch werden Elastizität und Wasserspeichervermögen der Haut reduziert, d. h. die Haut wird weniger geschmeidig und neigt zur Faltenbildung. Die auffallend hohe Hautkrebshäufigkeit in Gegenden starker Sonneneinstrahlung zeigt, daß offenbar auch Schädigungen der Erbinformationen in den Zellen durch Sonnenlicht, speziell durch UV-A-Strahlung, hervorgerufen werden. All 20 diese Erkenntnisse lassen daher die Entwicklung effizienter Filtersubstanzen für den UV-A-Bereich notwendig erscheinen.

25 Es besteht ein wachsender Bedarf an Lichtschutzmitteln für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen, die vor allem als UV-A-Filter dienen können und deren Absorptionsmaxima deshalb im Bereich von ca. 320 bis 380 nm liegen sollten. Um mit einer möglichst geringen Einsatzmenge die gewünschte Wirkung zu erzielen, sollten derartige Lichtschutzmittel zusätzlich eine hoch spezifische Extinktion aufweisen. Außerdem müssen Lichtschutzmittel für kosmetische Präparate noch eine Vielzahl weiterer Anforderungen erfüllen, beispielsweise gute Löslichkeit in kosmetischen Ölen, hohe Stabilität der mit ihnen hergestellten Emulsionen, toxikologische Unbedenklichkeit sowie geringe Eigengeruch und geringe Eigenfärbung.

30 Eine weitere Anforderung, der Lichtschutzmittel genügen müssen, ist eine ausreichende Photostabilität. Dies ist aber mit den bisher verfügbaren UV-A absorbierenden Lichtschutzmitteln nicht oder nur unzureichend gewährleistet.

35 In der französischen Patentschrift Nr. 2 440 933 wird das 4-(1,1-Dimethylethyl)-4'-methoxydibenzoylmethan als UV-A-Filter beschrieben. Es wird vorgeschlagen, diesen speziellen UV-A-Filter, der von der Firma GIVAUDAN unter der Bezeichnung "PARSOL 1789" verkauft wird, mit verschiedenen UV-B-Filtern zu kombinieren, um die gesamten UV-Strahlen mit einer Wellenlänge von 280 bis 380 nm zu absorbieren.

40 Dieser UV-A-Filter ist jedoch, wenn er allein oder in Kombination mit UV-B-Filtern verwendet wird, photochemisch nicht beständig genug, um einen anhaltenden Schutz der Haut während eines längeren Sonnenbades zu gewährleisten, was wiederholte Anwendungen in regelmäßigen und kurzen Abständen erfordert, wenn man einen wirksamen Schutz der Haut gegen die gesamten UV-Strahlen erzielen möchte.

45 Deshalb sollen gemäß EP-A-0 514 491 die nicht ausreichend photostabilen UV-A-Filter durch den Zusatz von 2-Cyan-3,3-diphenyl-acrylsäureestern stabilisiert werden, die selbst im UV-B-Bereich als Filter dienen.

50 Weiterhin wurde gemäß EP-A-0 251 398 schon vorgeschlagen, UV-A- und UV-B-Strahlung absorbierende Chromophore durch ein Bindeglied in einem Molekül zu vereinen. Dies hat den Nachteil, daß einerseits keine freie Kombination von UV-A- und UV-B-Filtern in der kosmetischen Zubereitung mehr möglich ist und daß Schwierigkeiten bei der chemischen Verknüpfung der Chromophore nur bestimmte Kombinationen zulassen.

55 45 EP-A-0 413 648 beschreibt die Verwendung von dimeren, substituierten Styrolderivaten als UV-Absorber in kosmetischen Sonnenschutzmitteln.

55 EP-A-0 401 128, DE-A-15 68 693 und US 4,749,774 beschreiben jeweils die Verwendung von dimeren, substituierten Styrolderivaten als UV-Absorber in Kunststoffen beispielsweise in Verpackungsmaterialien für Getränke und Lebensmitteln.

60 50 Die in den oben genannten Patentschriften offenbarten, dimeren Styrolderivate weisen jedoch eine nicht zufriedenstellende Photostabilität auf.

65 55 Es bestand daher die Aufgabe, Lichtschutzmittel für kosmetische und pharmazeutische Zwecke vorzuschlagen, die im UV-A-Bereich mit hoher Extinktion absorbieren, die photostabil sind, eine geringe Eigenfarbe d. h. eine scharfe Bandenstruktur aufweisen und je nach Substituent in Öl oder Wasser löslich sind.

65 55 Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von substituierten, dimeren  $\alpha$ -Alkyl-Styrolderivaten der Formel I

I

65 65 in der die Substituenten unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:  
 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>  
 Wasserstoff, OH, NH<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy,  
 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe beste-

hend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R<sup>3</sup> COOR<sup>6</sup>, COR<sup>6</sup>, CONR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, CN;

R<sup>4</sup> COOR<sup>6</sup>, COR<sup>6</sup>, CONR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, CN;

R<sup>5</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl,

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup>

5 Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, Aryl, Heteroaryl, gegebenenfalls substituiert;

A O, S, N-R<sup>8</sup>;

B C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylen, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Aralkylen, C<sub>9</sub>-C<sub>21</sub>-Monooxoaralkylen, [-X]<sub>n</sub>-Y-;

10 R<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl;

X -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Z-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Z-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-Z-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Z-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-Z-;

Y -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Z-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Z-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-Z-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Z-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-Z-;

Z O, S;

n 1 bis 150,

15 wobei jeweils zwei der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>8</sup> zusammen mit dem aromatischen Ring, an dem sie gebunden sind, einen 5- oder 6-Ring bilden können, als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

Als Alkylreste für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sowie für R<sup>6</sup> bis R<sup>8</sup> seien verzweigte oder unverzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkykketten, bevorzugt 20 Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trime-thylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl und n-Dodecyl genannt.

25 Als Alkenylreste für R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> seien verzweigte oder unverzweigte C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylketten, bevorzugt Ethenyl, n-Propenyl, 1-Methylethenyl, n-Butenyl, 1-Methylpropenyl, 2-Methylpropenyl, 1,1-Dimethylethenyl, n-Pentenyl, 1-Methylbutenyl, 2-Methylbutenyl, 3-Methylbutenyl, 2,2-Dimethylpropenyl, 1-Ethylpropenyl, n-Hexenyl, 1,1-Dimethylpropenyl, 1,2-Dimethylpropenyl, 1-Methylpentenyl, 2-Methylpentenyl, 3-Methylpentenyl, 4-Methylpentenyl, 1,1-Dimethylbutenyl, 1,2-Dimethylbutenyl, 1,3-Dimethylbutenyl, 2,2-Dimethylbutenyl, 2,3-Dimethylbutenyl, 3,3-Dimethylbutenyl, 1-Ethylbutenyl, 2-Ethylbutenyl, 1,1,2-Trimethylpropenyl, 1,2,2-Trimethylpropenyl, 1-Ethyl-1-methylpropenyl, 1-Ethyl-2-methylpropenyl, n-Heptenyl, n-Octenyl, n-Nonenyl, n-Decenyl genannt.

30 Als Cycloalkylreste seien für R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> verzweigte oder unverzweigte C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkylketten, bevorzugt Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, 1-Methylcyclopropyl, 1-Ethylcyclopropyl, 1-Propylcyclopropyl, 1-Butylcyclopropyl, 1-Pentylcyclopropyl, 1-Methyl-1-Butylcyclopropyl, 1,2-Dimethylcyclopropyl, 1-Methyl-2-Ethylcyclopropyl, Cyclooctyl, Cyclononyl oder Cyclodecyl genannt.

35 Als Cycloalkenylreste seien für R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> verzweigte oder unverzweigte C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenylketten mit einer oder mehreren Doppelbindungen wie Cyclopropenyl, Cyclobutenyl, Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, 1,3-Cyclohexadienyl, 1,4-Cyclohexadienyl, Cycloheptenyl, Cycloheptatrienyl, Cyclooctenyl, 1,5-Cyclooctadienyl, Cyclooctatetraenyl, Cyclononenyl oder Cyclodecyl genannt.

40 Die Cycloalkenyl- und Cycloalkylreste können ggf. mit einem oder mehreren, z. B. 1 bis 3 Resten wie Halogen z. B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder anderen Resten substituiert sein oder 1 bis 3 Heteroatome wie Schwefel, Stickstoff, dessen freie Valenzen durch Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl abgesättigt sein können oder Sauerstoff im Ring enthalten.

45 Als Alkoxyreste für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> kommen solche mit 1 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise mit 4 bis 8 C-Atomen in Betracht.

Beispielsweise sind zu nennen:

Methoxy-

n-Propoxy-

1-Methylpropoxy-

n-Pentoxy-

3-Methylbutoxy-

2,2-Dimethylpropoxy-

1-Methyl-1-ethylpropoxy-

Octoxy-

Ethoxy-

iso-Propoxy-

n-Butoxy-

2-Methylpropoxy-

1,1-Dimethylpropoxy-

Hexoxy-

Heptoxy-

2-Ethylhexoxy-.

55 Als Mono- oder Dialkylaminoreste für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> kommen solche in Betracht, die Alkylreste mit 1 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 8 C-Atomen enthalten, wie z. B. Methyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, 2-Ethylhexyl-, Isopropyl-, 1-Methylpropyl-, n-Pentyl-, 3-Methylbutyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, 1-Methyl-1-ethylpropyl- und Octyl.

60 Unter Aryl für R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> sind aromatische Ringe oder Ringsysteme mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen im Ringsystem zu

verstehen, beispielsweise Phenyl oder Naphthyl, die ggf. mit einem oder mehreren Resten wie Halogen z. B. Fluor, Chlor oder Brom, Cyano, Nitro, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Dialkylamino, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder anderen Resten substituiert sein können. Bevorzugt sind ggf. substituiertes Phenyl, Methoxyphenyl und Naphthyl.

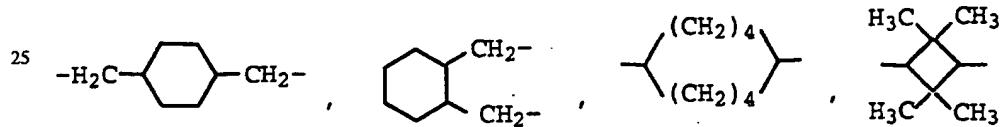
5 Heteroaryl-Reste für R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> sind vorteilhafterweise einfache oder kondensierte aromatische Ringsysteme mit einem oder mehreren heteroaromatischen 3- bis 7gliedrigen Ringen. Als Heteroatome können ein oder mehrere Stickstoff-, Schwefel- und/oder Sauerstoffatome im Ring oder Ringsystem enthalten sein.

10 Hydrophile d. h. die Wasserlöslichkeit der Verbindungen der Formel I ermögliche Reste für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind z. B. Carboxy- und Sulfoxyreste und insbesondere deren Salze mit beliebigen physiologisch verträglichen Kationen, wie die Alkalialze oder wie die Trialkylammoniumsalze, wie Tri-(hydroxyalkyl)-ammoniumsalze oder die 2-Methylpropan-1-ol-2-ammoniumsalze. Ferner kommen Ammoniumreste, insbesondere Alkylammoniumreste mit beliebigen physiologisch verträglichen Anionen in Betracht.

15 Als Alkylenreste für B seien verzweigte oder unverzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylenketten, bevorzugt Methylen, Ethylen, n-Propylen, 1-Methylethylen, n-Butylen, 1-Methylpropylen, 2-Methylpropylen, 1,1-Dimethylethylen, n-Pentylen, 1-Methylbutylen, 2-Methylbutylen, 3-Methylbutylen, 2,2-Dimethylpropylen, 1-Ethylpropylen, n-Hexylen, 1,1-Dimethylpropylen, 1,2-Dimethylpropylen, 1-Methylpentylen, 2-Methylpentylen, 3-Methylpentylen, 4-Methylpentylen, 1,1-Dimethylbutylen, 1,2-Dimethylbutylen, 1,3-Dimethylbutylen, 2,2-Dimethylbutylen, 2,3-Dimethylbutylen, 3,3-Dimethylbutylen, 1-Ethylbutylen, 2-Ethylbutylen, 1,1,2-Trimethylpropylen, 1,2,2-Trimethylpropylen, 1-Ethyl-1-methylpropylen, 1-Ethyl-2-methylpropylen, n-Heptylen, n-Octylen, n-Nonylen, n-Decylen, n-Undecylen und n-Dodecylene genannt.

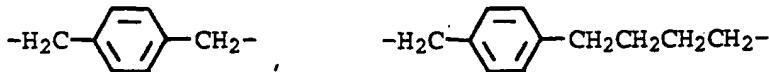
20 Die o. g. Alkylenreste können gegebenenfalls einfach oder mehrfach substituiert sein. Als mögliche Substituenten seien dabei folgende Gruppen genannt: OH, O-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl, O-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, NH<sub>2</sub>, NH-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, NH-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Acyl, CN, COOH, COO-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl.

Als Cycloalkylenreste für B seien C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylenreste, beispielsweise

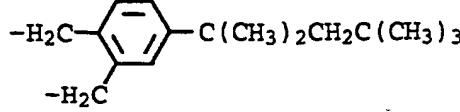


genannt.

30 Als Aralkylenreste für B seien C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Aralkylenreste, beispielsweise

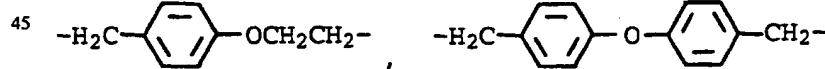


40

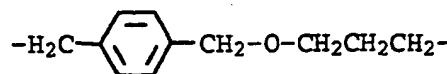


genannt.

Als Monooxoaralkylenreste für B seien C<sub>9</sub>-C<sub>21</sub>-Monooxoaralkylenreste, beispielsweise



50



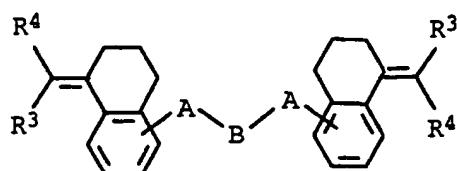
genannt.

Der Rest [-X-]<sub>n</sub>-Y- steht für dimere oder polymere C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylether, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-thioether oder C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylimine mit 2 bis 151 alternierenden Monomereinheiten. Bevorzugt sind dimere oder polymere C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylether mit 2 bis 21 alternierenden Monomereinheiten, ganz besonders bevorzugt dimere oder polymere Ethylenglykole oder Propylenglykole mit 2 bis 21 alternierenden Monomereinheiten.

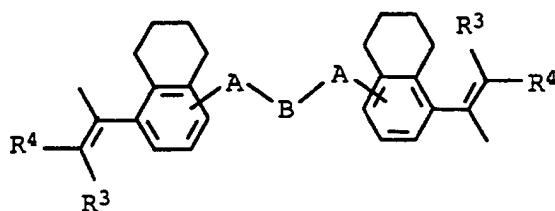
Jeweils zwei der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>8</sup> können zusammen mit dem aromatischen Ring, an dem sie gebunden sind, einen weiteren 5- oder 6-Ring bilden. Als Beispiel seien folgende Strukturen genannt:

60

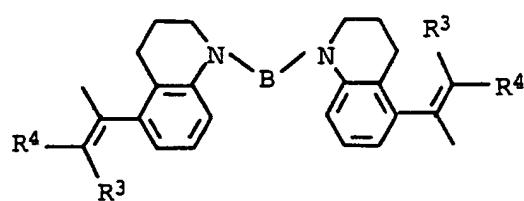
65



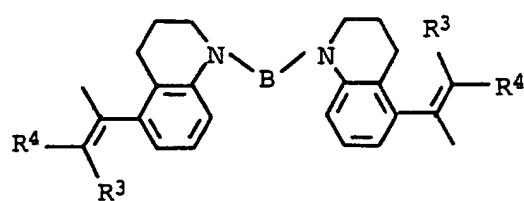
5



10



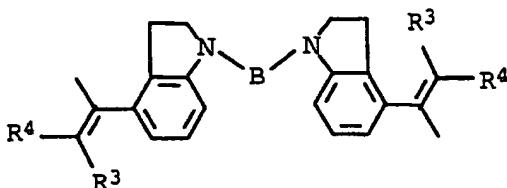
15



20



25



30



35

Bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

40

R<sup>3</sup> COOR<sup>6</sup>, CN;

R<sup>4</sup> COOR<sup>6</sup>, CN;

R<sup>5</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

R<sup>6</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl;

A O;

B C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Aralkylen, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylen, [-X-]<sub>n</sub>-Y;

X -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-O-;

Y -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-;

n 1 bis 20

bedeutet.

50

Besonders bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel I, in der R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

45

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> CN;

R<sup>5</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

A O;

B C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen, [-X-]<sub>n</sub>-Y;

X -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-;

Y -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-,

n 1 bis 20

bedeutet.

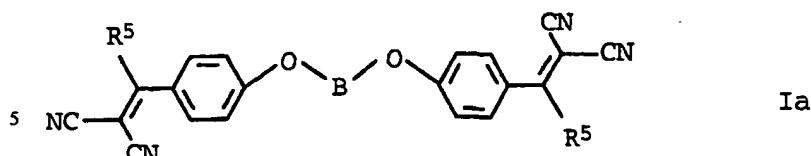
60

Die Gruppe -A-B-A- kann jeweils in ortho, meta oder para Position am Aromaten gebunden sein, bezogen auf den, R<sup>3</sup> bis R<sup>5</sup> enthaltenden Rest. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in denen -A-B-A- in der para-Position vorliegt.

55

Ganz besonders bevorzugt sind solche substituierten, dimeren  $\alpha$ -Alkyl-Styrolderivaten mit der folgenden Strukturformel Ia,

65



wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

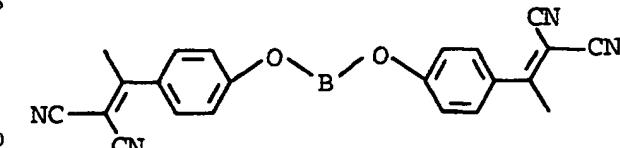
R<sup>5</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, bevorzugt Methyl;

10 B C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen.

So weisen die folgenden, in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel Ia besondere photostabile Eigen-  
schaften aus.

Tabelle 1

15



25

B

-[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>--[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>--[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>-

30

-[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>--[CH<sub>2</sub>]<sub>6</sub>--CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-

35

-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>--CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>--CH<sub>2</sub>-CH(OH)CH(OH)-CH<sub>2</sub>-

40

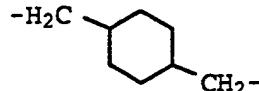
-[CH<sub>2</sub>]<sub>7</sub>-

45

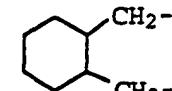
B

-[CH<sub>2</sub>]<sub>8</sub>--[CH<sub>2</sub>]<sub>9</sub>--[CH<sub>2</sub>]<sub>10</sub>-

50



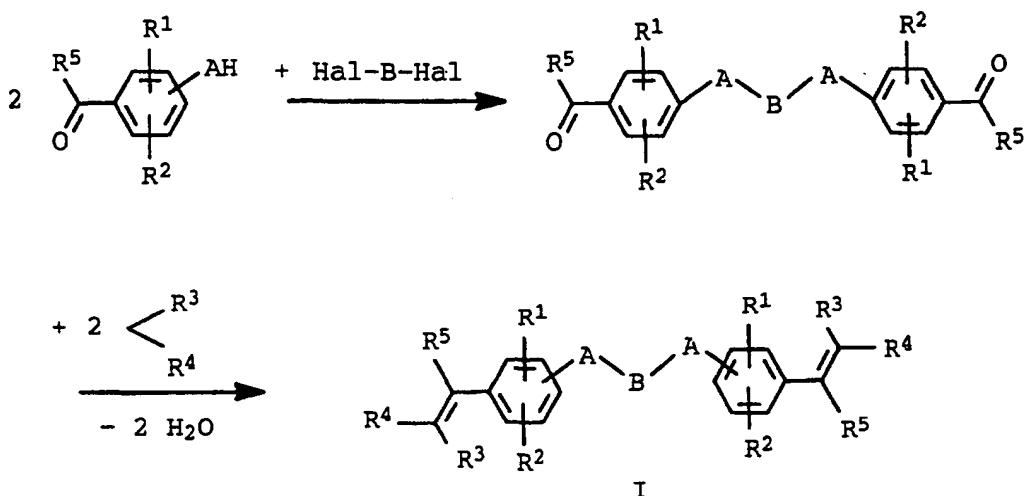
55



Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I können beispielsweise nach folgender Reaktions-  
gleichung

60

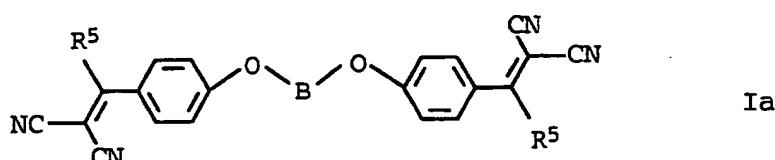
65



hergestellt werden, wobei Hal für Halogen wie z. B. Chlor oder Brom steht und R<sup>1</sup> bis R<sup>5</sup> sowie die Variablen A und B die im Anspruch 1 genannte Bedeutung haben. 20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen, die 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Menge der kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitung, eine oder mehrere der Verbindungen der Formel I zusammen mit an sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-B-Bereich absorbierenden Verbindungen als Lichtschutzmittel enthalten, wobei die Verbindungen der Formel I in der Regel in geringerer Menge als die UV-B-absorbierenden Verbindungen eingesetzt werden. 25

Bevorzugt sind solche der o. g. kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen, die eine oder mehrere der Verbindungen der Formel Ia enthalten, 30



wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben: 35

R<sup>5</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, bevorzugt Methyl;

B C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen.

Der größte Teil der Lichtschutzmittel in den zum Schutz der menschlichen Epidermis dienenden kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen besteht aus Verbindungen, die UV-Licht im UV-B-Bereich absorbieren d. h. im Bereich von 280 bis 320 nm. Beispielsweise beträgt der Anteil der erfindungsgemäß zu verwendenden UV-A-Absorber 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge von UV-B und UV-A absorbierenden Substanzen. 40

Die Lichtschutzmittel enthaltenden kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen sind in der Regel auf der Basis eines Trägers, der mindestens eine Ölphase enthält. Es sind aber auch Zubereitungen allein auf wässriger Basis bei Verwendung von Verbindungen mit hydrophilen Substituenten möglich. Demgemäß kommen Öle, Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, Cremes und Pasten, Lippenschutzstiftmassen oder fettfreie Gele in Betracht. 45

Solche Sonnenschutzpräparate können demgemäß in flüssiger, pastöser oder fester Form vorliegen, beispielsweise als Wasser-in-Öl-Cremes, Öl-in-Wasser-Cremes und -Lotionen, Aerosol-Schaumcremes, Gele, Öle, Fettstifte, Puder, Sprays oder alkoholisch-wässrige Lotionen. 50

Übliche Ölkomponenten in der Kosmetik sind beispielsweise Paraffinöl, Glycerylstearat, Isopropylmyristat, Diisopropyladipat, 2-Ethylhexansäurecetylstearyl ester, hydriertes Polyisobutene, Vaseline, Caprylsäure/Caprinsäure-Triglyceride, mikrokristallines Wachs, Lanolin und Stearinsäure. 55

Übliche kosmetische Hilfsstoffe, die als Zusätze in Betracht kommen können, sind z. B. Co-Emulgatoren, Fette und Wachse, Stabilisatoren, Verdickungsmittel, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Duftstoffe, Farbstoffe, Perlglanzmittel, Konservierungsmittel, Pigmente, Elektrolyte (z. B. Magnesiumsulfat) und pH-Regulatoren. Als Co-Emulgatoren kommen vorzugsweise bekannte W/O- und daneben auch O/W-Emulgatoren wie etwa Polyglycerinester, Sorbitanester oder teilveresterte Glyceride in Betracht. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride; als Wachse sind u. a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachs gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen zu nennen. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z. B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren, Polycrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon. Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte, Eiweißhydrolylate und Vitaminkomplexe zu verstehen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Hydrocolloide wie Chitosan, mikrokristallines Chitosan oder quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurerreihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen. Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Formaldehydöle. 60

sung, p-Hydroxybenzoat oder Sorbinsäure. Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylglycoldistearat, aber auch Fettsäuren und Fettsäuremonoglycolester in Betracht. Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentration von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 80, vorzugsweise 6 bis 40 Gew.-% und der nicht wäßrige Anteil ("Aktivsubstanz") 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% – bezogen auf die Mittel – betragen. Die Herstellung der Mittel kann in an sich bekannter Weise, d. h. beispielsweise durch Heiß-, Kalt-, Heiß-Heiß/Kalt- bzw. PIT-Emulgierung erfolgen. Hierbei handelt es sich um ein rein mechanisches Verfahren, eine chemische Reaktion findet nicht statt.

Schließlich können weitere an sich bekannte im UV-A-Bereich absorbierenden Substanzen mitverwendet werden, sofern sie im Gesamtsystem der erfundungsgemäß zu verwendenden Kombination aus UV-B- und UV-A-Filter stabil sind.

Als UV-Filtersubstanzen, die in Kombination mit den erfundungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der Formel I angewandt werden, kommen beliebige UV-A- und UV-B-Filtersubstanzen in Betracht. Beispielsweise sind zu nennen 15 (siehe Tabelle 2):

Tabelle 2

Nr.	Stoff	CAS-Nr. (=Säure)
1	4-Aminobenzoësäure	150-13-0
2	3-(4'-Trimethylammonium)-benzylidenbornan-2-on-methylsulfat	52793-97-2
3	3,3,5-Trimethyl-cyclohexyl-salicylat (Homosalatum)	118-56-9
4	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Oxybenzonum)	131-57-7
5	2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihre Kalium-, Natrium- u. Triethanolaminsalze	27503-81-7
6	3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-methansulfonsäure) und ihre Salze	90457-82-2
7	4-Bis(polyethoxy)amino-benzoësäurepolyethoxy-ethylester	113010-52-9
8	4-Dimethylamino-benzoësäure-2-ethylhexylester	21245-02-3
9	Salicylsäure-2-ethylhexylester	118-60-5
10	4-Methoxy-zimtsäure-2-isoamylester	71617-10-2
11	4-Methoxy-zimtsäure-2-ethylhexylester	5466-77-3
12	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfon- (Sulisobenzonum) und das Natriumsalz	4065-45-6
13	3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on	36861-47-9
14	3-Benzylidenbornan-2-on	15087-24-8
15	1-(4'-Isopropylphenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion	63250-25-9
16	4-Isopropylbenzylsalicylat	94134-93-7
17	3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und ihr Ethylester	104-98-3
18	2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäureethylester	5232-99-5
19	2-Cyano-3,3-diphenylacrylsäure-2'-ethylhexylester	6197-30-4
20	Menthyl-o-aminobenzoate oder: 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-2-aminobenzoate	134-09-8
21	Glyceryl p-aminobenzoat oder: 4-Aminobenzoësäure-1-glyceryl-ester	136-44-7

Nr.	Stoff	CAS-Nr. (=Säure)
22	2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon (Dioxybenzone)	131-53-3
23	2-Hydroxy-4-methoxy-4-methylbenzophenon (Mexonon)	1641-17-4
24	Triethanolamin Salicylat	2174-16-5
25	Dimethoxyphenylglyoxalsäure oder: 3,4-dimethoxy-phenyl-glyoxal-saures Natrium	4732-70-1
26	3-(4'Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und seine Salze	56039-58-8
27	4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan	70356-09-1
28	2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon	131-55-5
29	Benzoesäure-4,4'-{[6-[[4-[(1,1-dimethylethyl)-amino]carbonyl]phenyl]amino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl]diimino}bis-, bis(2-ethylhexyl)ester	154702-15-5
30	2-(2H-Benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3-[1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)-oxy]disiloxanyl]propyl]-phenol	155633-54-8

Schließlich sind auch mikronisierte Pigmente wie Titandioxid und Zinkoxid zu nennen.

Zum Schutz menschlicher Haare vor UV-Strahlen können die erfindungsgemäßen Lichtschutzmittel der Formel I in Shampoos, Lotionen, Gelen, Haarsprays, Aerosol-Schaumcremes oder Emulsionen in Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 7 Gew.-% eingearbeitet werden. Die jeweiligen Formulierungen können dabei u. a. zum Waschen, Färben sowie zum Frisieren der Haare verwendet werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen zeichnen sich in der Regel durch ein besonders hohes Absorptionsvermögen im Bereich der UV-A-Strahlung mit scharfer Bandenstruktur aus. Weiterhin sind sie gut in kosmetischen Ölen löslich und lassen sich leicht in kosmetische Formulierungen einarbeiten. Die mit den Verbindungen I hergestellten Emulsionen zeichnen sich besonders durch ihre hohe Stabilität, die Verbindungen I selber durch ihre hohe Photostabilität aus, und die mit I hergestellten Zubereitungen durch ihr angenehmes Hautgefühl aus.

Die UV-Filterwirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I kann auch zur Stabilisierung von Wirk- und Hilfsstoffen in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen ausgenutzt werden.

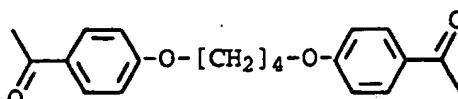
### Beispiele

#### I. Herstellung

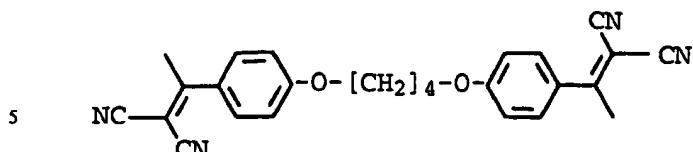
##### Beispiel 1

###### Herstellvorschrift für die Verbindung der Nr. 2 der Tabelle 2

a) 0,5 mol 4-Hydroxyacetophenon, 0,25 mol 1,4-Dibrombutan und 0,5 mol Kaliumcarbonat wurden in 200 ml Dimethylformamid 4 h auf 80°C erhitzt. Das Gemisch wurde mit 600 ml Wasser versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei das Produkt ausfiel. Der Niederschlag wurde abgesaugt, dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und bei 50°C im Vakuum (200 mbar) getrocknet. Ausbeute: 68 g (83% d. Theorie) des dimeren Acetophenons der folgenden Formel:



b) 65,2 g (0,2 mol) der Verbindung aus Beispiel 1a und 26,4 g (0,4 mol) Malonsäuredinitril wurden in 500 ml Toluol gelöst und mit je 9,2 g Phenoxyessigsäure und Salicylsäure versetzt. Man erhitzte auf 60°C und leitete bis zur Sättigung Ammoniak ein. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 3 h unter Rückfluß erhitzt, wobei das entstandene Reaktionswasser abgetrennt wurde. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt, und mit je 100 ml Methanol und Wasser gut nachgewaschen. Anschließend wurde im Vakuum (200 mbar) bei 50°C getrocknet. Ausbeute: 73 g (86% d. Theorie).



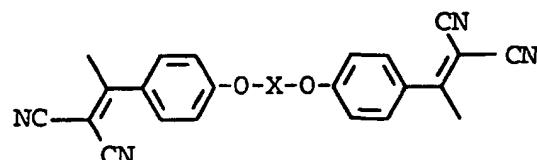
Die Herstellung der Verbindungen 1 und 3 bis 6 der Tabelle 3 erfolgt analog Beispiel 1.

10

Tabelle 3

## Dimere Hydroxyacetophenonkondensate

15



20

Verbindung	X	$\lambda_{\max}$	$E^1_1$
1	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -	334	885
2	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -	336	902
3	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>6</sub> -	336	780
4	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	336	900
5	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	336	803
6	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>8</sub> -	338	760
7	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>10</sub> -	336	730

40

## Beispiel 2

40

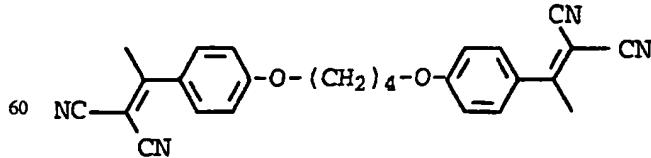
## Standardisierte Methode zur Bestimmung der Photostabilität (Suntest)

Eine 5gew.-%ige alkoholische Lösung des zu prüfenden Lichtschutzmittels wird mittels einer Eppendorf pipette (20 µl) auf die Auffräzung eines Glasplättchens aufgetragen. Durch die Anwesenheit des Alkohols verteilt sich die Lösung gleichmäßig auf der aufgerauhten Glasoberfläche. Die aufgetragenen Menge entspricht der Menge an Lichtschutzmittel, die in Sonnencremes zur Erreichung eines mittleren Lichtschutzfaktors benötigt wird. Bei der Prüfung werden jeweils 4 Glasplättchen bestrahlt. Die Abdampfzeit und die Bestrahlung betragen je 30 Minuten. Die Glasplättchen werden während des Bestrahlens durch eine Wasserkühlung, die sich am Boden des Suntestgerätes befindet, leicht gekühlt. Die Temperatur innerhalb des Sunset-Gerätes beträgt während der Bestrahlung 40°C. Nachdem die Proben bestrahlt worden sind, werden sie mit Ethanol in einen dunklen 50 ml Meßkolben gewaschen und mit dem Photometer vermessen. Die Blindproben werden ebenso auf Glasplättchen aufgetragen und 30 Minuten bei Raumtemperatur abgedampft. Wie die anderen Proben werden sie mit Ethanol abgewaschen und auf 100 ml verdünnt und vermessen.

55

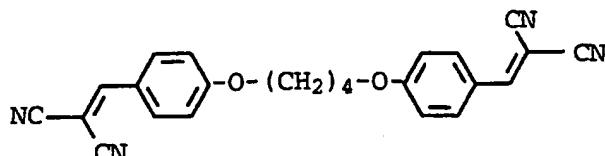
## Vergleich - Photostabilität

55



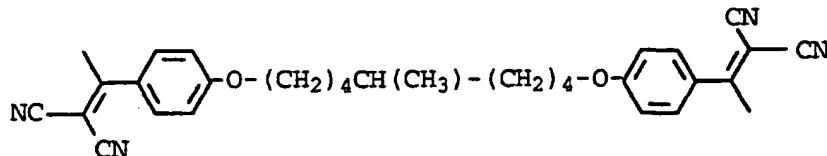
Photostabilität: > 95%

65



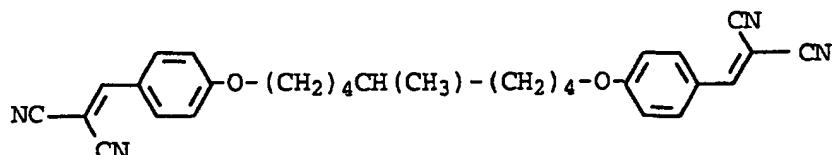
5

Photostabilität: 75%



10

Photostabilität: &gt; 95



15

Photostabilität: 82%.

Allgemeine Herstellvorschrift zur Herstellung von Emulsionen für kosmetische Zwecke.

Alle öllöslichen Bestandteile werden in einem Rührkessel auf 85°C erwärmt. Wenn alle Bestandteile geschmolzen sind, bzw. als Flüssigphase vorliegen, wird die Wasserphase unter Homogenisieren eingearbeitet. Unter Rühren wird die Emulsion auf ca. 40°C abgekühlt, parfümiert, homogenisiert und dann unter ständigem Rühren auf 25°C abgekühlt.

25

## Beispiel 3

30

## Zubereitungen

## Zusammensetzung für die Lippenpflege

35

## Massengehalt Gew.-%

ad 100	Eucerinum anhydricum
10,00	Glycerin
10,00	Titanium Dioxid
5,00	Verbindung Nr. 2 der Tabelle 3
8,00	Octyl Methoxycinnamat
5,00	Zink Oxid
4,00	Castoröl
4,00	Pentaerythrithil Stearat/caprat/Caprylat Adipat
3,00	Glyceryl Stearat SE
2,00	Bienenwachs
2,00	Microkristallines Wachs
2,00	Quaternium-18 Bentonit
1,50	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer

40

45

50

## Beispiel 4

55

## Zusammensetzung für die Lippenpflege

## Massengehalt Gew.-%

ad 100	Eucerinum anhydricum
10,00	Glycerin
10,00	Titanium Dioxid
5,00	Verbindung Nr. 4 der Tabelle 3
8,00	Octyl Methoxycinnamat
5,00	Zink Oxid
4,00	Castoröl
4,00	Pentaerythrithil Stearat/caprat/Caprylat Adipat
3,00	Glyceryl Stearat SE
2,00	Bienenwachs
2,00	Microkristallines Wachs

60

65

## Massengehalt Gew.-%

2,00 Quaternium-18 Bentonit  
1,50 PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer

5

## Beispiel 5

## Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten

## 10 Massengehalt Gew.-%

ad 100	Wasser
10,00	Octyl Methoxycinnamat
6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
6,00	Titanium Dioxid
15 5,00	Verbindung Nr. 2 der Tabelle 3
5,00	Mineral Öl
5,00	Isoamyl p-Methoxycinnamat
5,00	Propylen Glycol
3,00	Jojoba Öl
20 3,00	4-Methylbenzyliden Campher
2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
1,00	Dimethicon
0,50	PEG-40-Hydrogenated Castor Öl
0,50	Tocopheryl Acetat
25 0,50	Phenoxyethanol
0,20	EDTA

30

## Beispiel 6

## Zusammensetzung für Sunblocker mit Mikropigmenten

## Massengehalt 1 Gew. -%

ad 100	Wasser
35 10,00	Octyl Methoxycinnamat
6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
6,00	Titanium Dioxid
5,00	Verbindung Nr. 4 der Tabelle 3
5,00	Mineral Öl
40 5,00	Isoamyl p-Methoxycinnamat
5,00	Propylen Glycol
3,00	Jojoba Öl
3,00	4-Methylbenzyliden Campher
2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
45 1,00	Dimethicon
0,50	PEG-40-Hydrogenated Castor Öl
0,50	Tocopheryl Acetat
0,50	Phenoxyethanol
0,20	EDTA

50

## Beispiel 7

## Fettfreies Gel

## 55 Massengehalt Gew.-%

ad 100	Wasser
8,00	Octyl Methoxycinnamat
7,00	Titanium Dioxid
60 5,00	Verbindung Nr. 2 der Tabelle 3
5,00	Glycerin
5,00	PEG-25 PABA
1,00	4-Methylbenzyliden Campher
0,40	Acrylate C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> Alkyl Acrylat Crosspolymer
65 0,30	Imidazolidinyl Urea
0,25	Hydroxyethyl Cellulose
0,25	Sodium Methylparaben

## Massengehalt Gew.-%

0,20	Disodium EDTA	
0,15	Fragrance	
0,15	Sodium Propylparaben	
0,10	Sodium Hydroxid	5

## Beispiel 8

## Fettfreies Gel

10

## Massengehalt Gew.-%

ad 100	Wasser	
8,00	Octyl Methoxycinnamat	
7,00	Titanium Dioxid	15
5,00	Verbindung Nr. 4 der Tabelle 3	
5,00	Glycerin	
5,00	PEG-25 PABA	
1,00	4-Methylbenzyliden Campher	
0,40	Acrylate C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> Alkyl Acrylat Crosspolymer	20
0,30	Imidazolidinyl Urea	
0,25	Hydroxyethyl Cellulose	
0,25	Sodium Methylparaben	
0,20	Disodium EDTA	
0,15	Fragrance	25
0,15	Sodium Propylparaben	
0,10	Sodium Hydroxid	

## Beispiel 9

30

## Sonnенcreme (LSF 20)

## Massengehalt Gew.-%

ad 100	Wasser	35
8,00	Octyl Methoxycinnamat	
8,00	Titanium Dioxid	
6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl	
5,00	Verbindung Nr. 2 der Tabelle 3	
6,00	Mineral Öl	40
5,00	Zink Oxid	
5,00	Isopropyl Palmitat	
5,00	Imidazolidinyl Urea	
3,00	Jojoba Öl	
2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer	45
1,00	4-Methylbenzyliden Campher	
0,60	Magnesium Stearat	
0,50	Tocopheryl Acetat	
0,25	Methylparaben	
0,20	Disodium EDTA	50
0,15	Propylparaben	

## Beispiel 10

55

## Sonnенcreme (LSF 20)

## Massengehalt Gew.-%

ad 100	Wasser	
8,00	Octyl Methoxycinnamat	60
8,00	Titanium Dioxid	
6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl	
5,00	Verbindung Nr. 4 der Tabelle 3	
6,00	Mineral Öl	
5,00	Zink Oxid	65
5,00	Isopropyl Palmitat	
5,00	Imidazolidinyl Urea	

## Massengehalt Gew.-%

3,00	Jojoba Öl
2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
1,00	4-Methylbenzyliden Campher
5 0,60	Magnesium Stearat
0,50	Tocopheryl Acetat
0,25	Methylparaben
0,20	Disodium EDTA
0,15	Propylparaben

10

## Beispiel 11

## Sonnencreme wasserfest

15

## Massengehalt Gew.-%

ad 100	Wasser
8,00	Octyl Methoxycinnamat
5,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
20 5,00	Propylene Glycol
4,00	Isopropyl Palmitat
4,00	Caprylic/Capric Triglycerid
5,00	Verbindung Nr. 2 der Tabelle 3
4,00	Glycerin
25 3,00	Jojoba Öl
2,00	4-Methylbenzyliden Campher
2,00	Titanium Dioxid
1,50	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
1,50	Dimethicon
30 0,70	Magnesium Sulfat
0,50	Magnesium Stearat
0,15	Fragrance

35

## Beispiel 12

## Sonnencreme wasserfest

## Massengehalt Gew.-%

40 ad 100	Wasser
8,00	Octyl Methoxycinnamat
5,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
5,00	Propylene Glycol
4,00	Isopropyl Palmitat
45 4,00	Caprylic/Capric Triglycerid
5,00	Verbindung Nr. 4 der Tabelle 3
4,00	Glycerin
3,00	Jojoba Öl
2,00	4-Methylbenzyliden Campher
50 2,00	Titanium Dioxid
1,50	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer
1,50	Dimethicon
0,70	Magnesium Sulfat
0,50	Magnesium Stearat
55 0,15	Fragrance

## Beispiel 13

60

## Sonnenmilch (LSF 6)

## Massengehalt Gew.-%

ad 100	Wasser
10,00	Mineral Öl
65 6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl
5,00	Isopropyl Palmitat
3,50	Octyl Methoxycinnamat

## Massengehalt Gew.-%

5,00	Verbindung Nr. 2 der Tabelle 3	
3,00	Caprylic/Capric Triglycerid	
3,00	Jojoba Öl	
2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer	5
0,70	Magnesium Sulfat	
0,60	Magnesium Stearat	
0,50	Tocopheryl Acetat	
0,30	Glycerin	
0,25	Methylparaben	10
0,15	Propylparaben	
0,05	Tocopherol	

## Beispiel 14

15

## Sonnenmilch (LSF 6)

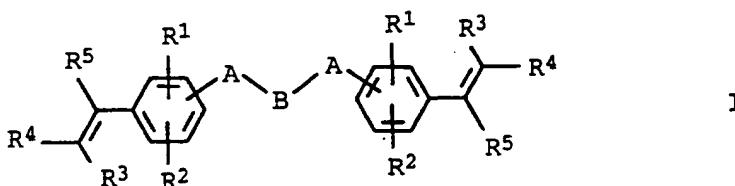
## Massengehalt Gew.-%

ad 100	Wasser	20
10,00	Mineral Öl	
6,00	PEG-7-Hydrogenated Castor Öl	
5,00	Isopropyl Palmitat	
3,50	Octyl Methoxycinnamat	
5,00	Verbindung Nr. 4 der Tabelle 3	25
3,00	Caprylic/Capric Triglycerid	
3,00	Jojoba Öl	
2,00	PEG-45/Dodecyl Glycol Copolymer	
0,70	Magnesium Sulfat	
0,60	Magnesium Stearat	30
0,50	Tocopheryl Acetat	
0,30	Glycerin	
0,25	Methylparaben	
0,15	Propylparaben	
0,05	Tocopherol	35

## Patentansprüche

1. Verwendung von substituierten, dimeren  $\alpha$ -Alkyl-Styrolderivaten der Formel I,

40



45

in der die Substituenten unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>

50

Wasserstoff, OH, NH<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Dialkylamino, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;R<sup>3</sup>COOR<sup>6</sup>, COR<sup>6</sup>, CONR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, CN;R<sup>4</sup> COOR<sup>6</sup>, COR<sup>6</sup>, CONR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, CN;R<sup>5</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl,R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup>

55

Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Cycloalkenyl, Aryl, Heteraryl, gegebenenfalls substituiert;A O, S, N-R<sup>8</sup>;

60

B C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylen, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Aralkylen, C<sub>9</sub>-C<sub>21</sub>-Monooxoaralkylen, [-X-]<sub>n</sub>-Y;R<sup>8</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl;

65

X -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Z-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Z-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-Z-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Z-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-Z-;Y -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-;

Z O, S;

65

n 1 bis 150,

wobei jeweils zwei der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>8</sup> zusammen mit dem aromatischen Ring, an dem sie gebunden sind, einen 5- oder 6-Ring bilden können, als photostabile UV-Filter in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Haut oder menschlicher Haare gegen Sonnenstrahlen, allein oder zusammen mit an

sich für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten, im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen.

2. Verwendung von Verbindungen der Formel I nach Anspruch 1, wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

5 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>

Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R<sup>3</sup> COOR<sup>6</sup>, CN;

R<sup>4</sup> COOR<sup>6</sup>, CN;

10 R<sup>5</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

R<sup>6</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl;

A O;

B C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen, C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-Aralkylen, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylen, [-X-]<sub>n</sub>-Y;

X -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-O-;

15 Y -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-;

n 1 bis 20.

3. Verwendung von Verbindungen der Formel I nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

15 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>

20 Wasserstoff, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, wasserlöslich machende Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten;

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>

CN;

25 R<sup>5</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

A O;

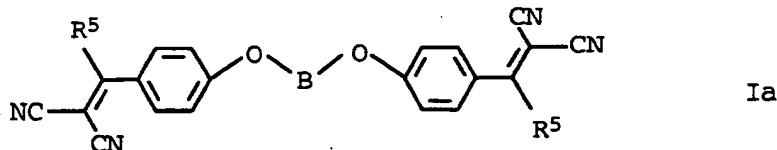
B C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen, [-X-]<sub>n</sub>-Y;

X -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-;

Y -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-;

n 1 bis 20.

30 4. Verwendung von substituierten, dimeren  $\alpha$ -Alkyl-Styrollderivaten nach einem der Ansprüche 1 bis 3 mit der folgenden Strukturformel Ia,



wobei die Substituenten folgende Bedeutung haben:

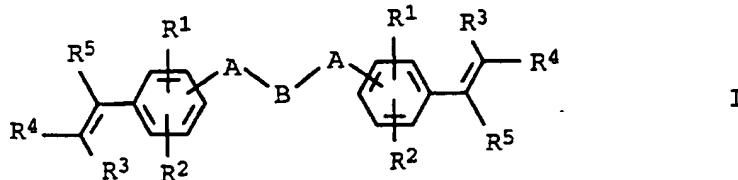
40 R<sup>5</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl;

B C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen.

5. Verwendung von Verbindungen der Formel I nach einem der Ansprüche 1 bis 4 als photostabile UV-A-Filter.

6. Verwendung von Verbindungen der Formel I, definiert gemäß Anspruch 1, als UV-Stabilisator in kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen.

45 7. Lichtschutzmittel enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder menschlichen Haare gegen UV-Licht im Bereich von 280 bis 400 nm, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem kosmetisch und pharmazeutisch geeigneten Träger, allein oder zusammen mit für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen bekannten im UV-Bereich absorbierenden Verbindungen, als photostabile UV-Fil-  
ter wirksame Mengen von Verbindungen der Formel I



enthalten, in der die Substituenten die Bedeutung gemäß Anspruch 1 haben.

60 8. Lichtschutzmittel enthaltende kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen nach Anspruch 7, enthaltend als UV-A-Filter Verbindungen der Formel Ia, in der die Substituenten die Bedeutung definiert gemäß Anspruch 4 ha-  
ben.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.